

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06309967 A**

(43) Date of publication of application: **04.11.94**

(51) Int. Cl
H01B 13/00
B21F 19/00
H01B 12/04

(21) Application number: **05119043**

(22) Date of filing: **21.04.93**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CABLE IND LTD**

(72) Inventor: **SUKETANI SHIGENORI**
HIRAOKA MAKOTO

(54) **MANUFACTURE OF OXIDE TYPE
SUPERCONDUCTING WIRE**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an oxide type superconducting wire of metal cover type which can perform sintering process without swelling, etc., even in the case of a long stretching body and excels in the evenness in the section shape and in the superconductive characteristics.

CONSTITUTION: A rod-form shaping consisting of powder of oxide superconductor is vacuum encapsulated in a metal pipe 1 in the condition decompressed below $1/10^3$ Torr under a heating to 200-800°C, and the resultant is, if necessary, subjected to a diametric contraction and processed into a wire form, followed by a sintering process, and a sintered body 2 is obtained in which the internal oxide superconductor is consolidated. This allows producing an oxide superconducting wire which excels in the filling effectiveness into the metal pipe according to the shaping body system and which is manufacturable effectively and stably.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-309967

(43) 公開日 平成6年(1994)11月4日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号		F I
H01B 13/00	565	D	7244-5G
B21F 19/00	ZAA	G	9264-4E
H01B 12/04	ZAA		7244-5G

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全4頁)

(21) 出願番号	特願平5-119043	(71) 出願人	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地
(22) 出願日	平成5年(1993)4月21日	(72) 発明者	祐谷 重徳 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内
		(72) 発明者	平岡 誠 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 藤本 勉

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 長尺体の場合にも膨れ等の発生なく焼結処理でき、断面形状の均一性や超電導特性に優れる金属被覆型の酸化物超電導線を得ること。

【構成】 酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体を金属パイプ(1)内に200~800℃の加熱下、 $1/10^3$ Torr以下に減圧した状態で真空封入し、必要に応じて縮径加工したのち線材形態に加工し、それを焼結処理して内部の酸化物超電導体を一体化(2)させる酸化物超電導線の製造方法。

【効果】 成形体方式による金属パイプへの充填作業性に優れて酸化物超電導線が製造効率よく安定に得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体を金属パイプ内に 200～800℃の加熱下、 $1/10^3$ Torr 以下に減圧した状態で真空封入したのち線材形態に加工し、それを焼結処理して内部の酸化物超電導体を一体化させることを特徴とする酸化物超電導線の製造方法。

【請求項 2】 真空封入物を縮径加工したのち線材形態への加工に供する請求項 1 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、焼結膨れを防止した金属被覆型の酸化物超電導線の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、酸化物超電導体の粉末を金属パイプに充填して丸線やテープ等の線材形態に加工後、加熱処理して酸化物超電導体の粉末を焼結させ、図 5 に例示の如き金属被覆層 1 の内部に焼結体 2 を有する超電導線の製造方法が知られていた。しかしながら、焼結時に膨れ 11 (膨張部) 等を生じて均一形状の超電導線が形成されない問題点があった。かかる膨れ等の発生は、数 10 cm 以上の長尺体を得る場合に特に顕著でコイル等に加工する際の障害になると共に、その膨れが焼結体 (超電導層) でのクラックを誘起して臨界電流密度等の超電導特性を低下させる問題点もあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、長尺体の場合にも膨れ等の発生なく焼結処理できて、断面形状の均一性や超電導特性に優れる金属被覆型の酸化物超電導線の製造方法の開発を課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体を金属パイプ内に 200～800℃の加熱下、 $1/10^3$ Torr 以下に減圧した状態で真空封入し、必要に応じて縮径加工したのち線材形態に加工し、それを焼結処理して内部の酸化物超電導体を一体化させることを特徴とする酸化物超電導線の製造方法を提供するものである。

【0005】

【作用】 酸化物超電導体の粉末からなる成形体を金属パイプ内に加熱真空封入して所定の処理を施す上記の方法により、長尺体の場合にも膨れ等の発生なく焼結処理でき、断面形状の均一性や超電導特性に優れる金属被覆型の酸化物超電導線が得られる。

【0006】 前記より、焼結膨れは酸化物超電導体の粉末が含有する炭素や、かかる粉末に吸着された炭酸ガスや水分、さらには充填時に混入した気体等が焼結処理時にガス化ないし膨張することにより生じるものと考えられるが、本発明では当該粉末を棒状成形体とし、しかもそれを金属パイプ内に加熱真空封入するためガス化成分

等が除去されて、その効率的な充填作業性と共に個々の粉末が焼結処理時のガス化成分や混入気体を殆ど含まない状態で金属パイプ内に封入されることから焼結膨れが防止されるものと考えられる。

【0007】

【実施例】 本発明の製造方法は、酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体を金属パイプ内に加熱真空封入して線材形態に加工したのち焼結処理し内部の酸化物超電導体を一体化させて、金属被覆型の酸化物超電導線を得るものである。図 1、図 2、図 3 にかかる酸化物超電導線を例示した。1 が金属被覆層 (金属パイプ)、2 が酸化物超電導体が一体化した焼結体である。

【0008】 酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体は、例えば図 4 に例示の如き冷間静水圧加圧成形方式などの適宜な圧粉成形方式で得ることができる。なお図 4 において、3 はゴム等からなる成形型、21 は酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体である。棒状成形体は、目的とする酸化物超電導線の断面形態等に応じて適宜な形態とすることができる。

【0009】 成形に供する粉末を形成する酸化物超電導体の種類については特に限定はない。その例としては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ や $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の如き Bi 系酸化物超電導体、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ や $\text{YBa}_2\text{Cu}_x\text{O}_y$ の如き Y 系酸化物超電導体、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の如き Ba 系酸化物超電導体、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ の如き Nd 系酸化物超電導体、その他 La 系酸化物超電導体、Tl 系酸化物超電導体、Pb 系酸化物超電導体などがあげられる。

【0010】 また、前記の Bi 等の成分を他の希土類元素で置換したもの、Sr 等の成分を他のアルカリ土類金属で置換したもの、あるいは O 成分を F などで置換したものなどもあげられる。さらに、ピンニングセンターを含有させたものなどもあげられる。ピンニングセンター含有の酸化物超電導体は、そのピンニングセンターによる磁束のピン止め効果により、高い磁場下においても大きな臨界電流密度を示す利点を有する。ピンニングセンター含有の酸化物超電導体は、例えば MPMG 法 (Melt Powdering Melt Growth) などにより得ることができる。

【0011】 成形に用いる粉末の粒径は、 $100\mu\text{m}$ 以下、就中 $0.1\sim10\mu\text{m}$ が適当である。その粉末は、例えば酸化物超電導体の仮焼体ないし焼結体を粉砕することにより得ることができる。用いる粉末は、仮焼・粉砕処理等を繰り返すなどして焼結時のガス化成分を可及的に除去したものが好ましい。

【0012】 前記のガス化成分を除去するための仮焼は、例えば $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 系酸化物超電導体の粉末の場合、約 $70\sim500^\circ\text{C}$ の低温側で先ず重量減少を示したのち約 $600\sim800^\circ\text{C}$ の高温側でも再度の重量減少を示すことから、焼結条件等に応じた重量減少曲線などに基づき重量減少が現れる最高温度で処理するこ

10

20

30

40

50

とが望ましい。

【0013】なお前記において、低温での重量減少は吸着水分の蒸発に基づき、高温での重量減少は水和等の大きい結合エネルギーで結合した成分に基づくと思われる。従って仮焼処理は、焼結温度ないしそれよりも若干低い温度で行うことが一般的に好ましい。また仮焼処理は、酸素ガス雰囲気下で行うことが好ましい。空気雰囲気下での仮焼処理では、ガス化成分の除去を充分に行えない場合がある。

【0014】また本発明においては焼結時のガス化成分を可及的に除去する点より、酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体を仮焼処理し、仮焼体とした状態で金属パイプ内への充填封入に供してもよい。従って本発明における酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体には、前記の仮焼体も含まれる。なお棒状成形体の仮焼体化により、焼結処理時のガス化成分を吸着する機会が低減され、金属パイプへの充填時に気体が混入することも抑制されると共に、焼結膨れの原因物質が仮焼時に成形体より除去されて再吸着も抑制される。

【0015】酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体を真空封入するための金属パイプとしては、棒状成形体を収容できる適宜な断面形態のものをを用いることができ、半割等の分割形態とすることもできる。金属パイプを形成する金属種としては、耐酸化性や加工性に優れるものが好ましい。その例としては、銀、金、白金、かかる金属を含有する合金、就中、銀・白金合金、銀・パラジウム合金の如き高融点合金などがあげられる。

【0016】前記において金属パイプは、例えばアルミナ、酸化クロム、シリカ、ジルコニア、チタニア、亜鉛華、酸化カルシウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化バナジウムの如き酸化物微粒子を分散含有させた複合材料で形成されていてもよい。かかる複合化は、金属パイプを粉末層ないし超電導層の被覆層として加工した場合における強度等の機械的特性の改良や超電導特性の向上に有効な場合がある。

【0017】本発明において酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体は、200～800℃の加熱下、 $1/10^3$ Torr 以下、好ましくは $1/10^4$ Torr 以下に減圧した状態で金属パイプ内に真空封入される。かかる真空封入は、例えば当該棒状成形体を金属パイプに充填後、所定温度に加熱すると共にパイプ内を真空引きしてパイプの開口端を密封する方式や、所定の温度と真空度に調節した減圧雰囲気中に当該棒状成形体を充填した金属パイプを置いて真空封入条件としたのちパイプの開口端を密封する方式などの適宜な方式で行ってよい。密封処理は、圧着やプレス処理、密栓等の適宜な封止手段を採ることができる。

【0018】棒状成形体を封入した金属パイプは、それを目的の線材形態に加工したのち焼結処理に供されるが、本発明においては必要に応じて線材形態に加工する

前に縮径加工を施してもよい。この縮径加工は、棒状成形体と金属パイプとの間の空隙をなくすことを目的とし、線材形態への加工性の向上、ひいては超電導特性の向上に有効である。なお縮径加工は、ダイス方式やサイジング方式、あるいは鍛造方式などの適宜な方式で行ってよい。

【0019】棒状成形体を封入した金属パイプの所定の線材形態への加工は、例えばダイス等を介した伸線処理による細線化や、ピンチロール等を介した圧延処理によるテープ状化などの適宜な方式で行ってよい。この線材形態への加工により金属パイプが、内部の酸化物超電導体に対する金属被覆層へと変形させられる。

【0020】なお本発明においては、線材形態への加工時やその加工後（焼結処理前）にプレス処理を施してもよい。プレス処理は、品質の安定化、ないし向上に有効である。また、プレス処理は複数回繰り返してもよく、その場合には前後のプレス処理間に加熱工程が設けられる。

【0021】焼結処理は、金属被覆層中の酸化物超電導体をバルク化して一体化させるためのものである。本発明では、コイル等の二次形態としたものに対して焼結処理を施してもよい。焼結温度は、酸化物超電導体の種類に応じて適宜に決定される。一般には700～1200℃である。また焼結処理は、密閉系の耐熱耐圧容器に焼結対象物を収容するなどして加圧雰囲気下に行ってもよい。加圧雰囲気は、焼結膨れの発生を防止する外圧として作用する。

【0022】焼結雰囲気は、例えば酸素ガス雰囲気、空気雰囲気、窒素ガス雰囲気（酸素ガスの含有可）などの、酸化物超電導体の種類に応じて適宜に決定してよい。乾燥雰囲気での焼結処理は、水分関与を防止できて好ましいが、本発明においては必ずしも乾燥雰囲気とすることは要しない。また焼結処理に際し金属被覆層（金属パイプ）の端部は、封止状態のままでもよいし、開口状態としてもよい。

【0023】実施例 1

大気中、830℃で20時間仮焼し、それを粉碎する操作を3回繰り返して得た $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系酸化物超電導体の粒径0.1～10 μm の粉末を、ゴム型による冷間静水圧加圧方式で成形し、直径6.0mm、長さ100mmの棒状成形体を得た。

【0024】次に前記の棒状成形体を肉厚1.0mm、内径7.0mmの銀パイプに充填し、その一端を溶接して封止した後、約500℃の加熱雰囲気下で $1/10^4$ Torr 以下の減圧状態を安定に示すまで他端より真空引きしたのちこの開口端を圧着し、次いで溶接して封止しそれをダイスを介し外径3mmに伸線処理した後、ピンチロールで圧延して幅3mm、厚さ0.3mm（超電導部の厚さ100 μm ）、長さ約10mのテープに加工し830℃で約150時間加熱後、それにプレス処理を施して83

10

20

30

40

50

0℃で約50時間加熱して大気中で焼結処理し、酸化物超電導線を得た。得られた酸化物超電導線に焼結膨れは認められなかった。また、その臨界温度は108 Kであり、臨界電流密度は22000 A/cm² (77 K)であった。

【0025】実施例2

伸線処理前に、真空封入物を鍛造方式で外径約6.5mmに縮径加工したほかは実施例1に準じて酸化物超電導線を得た。得られた酸化物超電導線に焼結膨れは認められなかった。また、その臨界温度は106 Kであり、臨界電流密度は19000 A/cm² (77 K)であった。

【0026】比較例1

棒状成形体を加熱真空処理することなく単に銀パイプに充填してテープ化し、両端開口状態で焼結処理したほかは実施例1に準じて長さ約10mの酸化物超電導線を得た。しかし、得られた酸化物超電導線には焼結膨れが多数の個所に認められた。また、その臨界温度は105 Kであり、臨界電流密度は5000 A/cm² (77 K)であった。

【0027】比較例2

酸化物超電導体の粉末を棒状成形体に加工することなくそのまま金属パイプに充填したほかは比較例1に準じて長さ約10mの酸化物超電導線を得た。しかし、得られた酸化物超電導線には焼結膨れが多数の個所に認められた。また、その臨界温度は105 Kであり、臨界電流密度は4000 A/cm² (77 K)であった。

【0028】なお前記において、臨界温度は10 A/cm²の電流密度下、冷凍機で冷却しながら4端子法で電気抵抗の温度変化を測定し、電圧端子間の発生電圧が0となったときの温度である。

【0029】また臨界電流密度は、パワーリードと共に液体窒素中で77 Kに冷却し、徐々に電流値を上げて、4端子法により電圧端子間の電圧の印加電流による変化を測定し、X-Yレコーダにおいて1 μV/cmの電圧が出現したときの電流値を超電導体の断面積で除した値である。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、焼結膨れのない金属被覆型の酸化物超電導線の長尺体を、断面形状の均一性及び超電導特性に優れる状態で安定して得ることができる。また成形体方式による金属パイプへの充填作業性に優れて酸化物超電導線の製造効率に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸化物超電導線を例示した断面図。

【図2】他の酸化物超電導線を例示した断面図。

20 【図3】さらに他の酸化物超電導線を例示した断面図。

【図4】製造工程例の断面説明図。

【図5】従来例の部分断面斜視図。

【符号の説明】

1：金属被覆層

2：酸化物超電導体の焼結体

21：棒状成形体

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】

【図5】

